

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651169

研究課題名(和文) 深青色発光性無機・有機ハイブリッド型 Q-LED の開発

研究課題名(英文) Development of deep blue-emissive inorganic-organic hybrid Q-LED

研究代表者

是津 信行 (ZETTSU, Nobuyuki)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：10432519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000 円、(間接経費) 960,000 円

研究成果の概要(和文)：前駆体の反応性の違いを利用することで、中心のコアから外側のシェルに向かって化学組成が連続的に変化する CdS/Cd(1-x)Zn_xS/ZnS コアシェルナノ粒子の1段階合成に成功した。反応条件を変えることで、発光極大波長は430-480nmまで変化させることができた。キシレン中に分散させた分散液の発光量子収率を調べた結果、粒子の大きさに依存することなく、80%以上の高い値を示した。化学組成の傾斜により、コア/シェル界面でのエネルギー失活を抑制できたと考える。同粒子と正孔輸送性高分子の複合薄膜からなる単粒子膜を PEDOT-PSS 薄膜上への作製に成功し、LED 応用への可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we demonstrated synthesis of deep-blue emissive colloidal quantum CdS@ZnS dot (QDs) with chemical-composition gradient through one-step modified-hot injection method. The aqueous solutions containing these QDs showed side-dependent deep-blue fluorescence centered at 430-480 nm with more than 80% of quantum yield. We further demonstrated their monolayer fabrication deposited directly on PVC/PEDOT-PSS integrated layer with no significant degradation. Because the monolayer also showed brilliant deep-blue emission under UV light irradiation, we believe that newly-demonstrated flux technique will be one of the strong candidate materials for next-generation light emitting device materials.

研究分野：総理工

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ粒子 青色発光有機LED 自己組織化 無機有機ハイブリッド コアシェル粒子

1. 研究開始当初の背景

有機電界発光素子 (OLED) は軽量, 超薄型, フレキシブル, 直流低電圧駆動といった特徴を持つ。これらは, 既に広範囲での実用化が先行している無機LEDにはない特徴と言われている。現行OLEDの最も有力な実用的用途は白色照明である。消費電力の面では, 日本中の蛍光灯を全てOLED照明に交換することができれば, 日本列島一杯分の植林効果が得られる。しかし, deep-blue (λ_{em} : 440~460 nm) 問題を解決しない限り, OLED が照明業界の主役に躍り出る可能性はないと言われている。

OLEDでは, りん光を用いることで初めて内部量子収率100%の高効率・高輝度発光を実現できる。明るい白色発光の実現には, RGBのうち, 特にdeep-blue領域での高効率発光が望まれているが, 原理的に, 短波長領域でのりん光発光は難しく, 現状は蛍光発光でしか得られていない。つまり, 励起子生成効率25%以上の発光量子収率は望めない。Deep-blue領域での高効率発光有機LED素子の開発は, 日本発の有機LED産業の生き残りをかけた最重要課題といえる。

一方で, 発光層に CdSe@ZnS などの半導体ナノ粒子膜を用いた Quantum-dot LED (Q-LED)は, Alivisatos (*Nature* 1994)らの研究グループによって世界で始めて報告され, その後 Bawaendi (*Nature* 2002), Char (*Chem. Mater.* 2008)らの研究グループによって著しい発展をみせている。緑色の単色では, 7.7V の駆動電圧で最大 10000Cd/m² の輝度が達成されている。半導体ナノ粒子は高い蛍光発光効率 (>80%), 耐光性, 化学的安定性を示すほか, 粒子径によって蛍光発光波長を青から近赤外領域まで調整可能である。半導体ナノ粒子はバンド端発光であることから, OLED とは異なって励起子生成効率による制限は受けないことから, 半導体ナノ粒子層を OLED の青色発光層として用いることができれば, 真の明るい白色発光 OLED の実現が見込める。

2. 研究の目的

高発光効率, 長素子寿命, 低電圧駆動等, 無機・有機ハイブリッド Q-LED の発光特性を最大限に引き出すためには, 半導体ナノ粒子からなる発光層内において励起子の再結合効率を 100%に近づける必要がある。そのためには, 本研究では, ①高量子収率の半導体ナノ粒子の合成, ②半導体ナノ粒子を有機・高分子からなる正孔輸送層と電子輸送層界面への高密度集積, ③隣接するナノ粒子間の電子的相互作用の絶縁, ④ナノ粒子と有機物界面の整合を同時に達成する必要がある。本研究では, これまでのナノ粒子合成技術, ナノ粒子表面の機能化技術, 導電性高分子合成技術およびナノ粒子集積化技術に関する

成果をベースに, 独自に開発した自律型液体ナノプロセスによるナノ粒子単層膜作製と相分離によるナノ粒子の超格子形成を組み合わせることにより, 上記①~④全ての問題の解決に挑戦する。具体的には, 中心のコアから外側のシェルに向かって化学組成が連続的に変化する CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS を合成し, その表面を正孔輸送性のポリチオフェン単分子膜で被覆する。このコアシェル粒子を正孔輸送層と電子輸送層界面に 5.0x10¹¹/cm²以上の密度で単層状に集積し, deep-blue (λ_{em} : 440~460 nm)領域における高効率発光を目指す。

3. 研究の方法

4. 研究成果

CdS@ZnS に代表されるコアシェルナノ粒子は高い量子収率が得られる他, 発光中心である CdS コアの表面が ZnS シェルにより, 原子レベルで不導体化されるため, シェル表面に修飾されている配位子による発光効率の変動が起こりにくい。しかし, CdS コアと ZnS シェルでは格子定数が異なるため, 界面に形成は欠陥が形成される。そのため, 量子井戸ポテンシャル障壁の不良が発生し, 低量子収率の原因と考えられていた。そこで本研究では, CdS コア, Cd_(1-x)Zn_xS アロイ層表面に, あらたに ZnS シェル層を被覆するような, 中心のコアから外側のシェルに向かって化学組成が連続的に変化する CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS を合成することにより良好な量子井戸障壁を作製することを目指した。

1mmol の CdO, 10mmol の Zn(acet)₂, 7mmol の OA を秤量し, 100mL の 3つ口フラスコに加えた。この混合物を 100 mtorr 以下まで真空排気しながら, 150°Cで 20 分間加熱した。その後, 系内を窒素置換し, 15mL の 1-ODE を加えて, 溶液が透明になるまで, 300°Cで加熱することで, Cd(OA)₂ と Zn(OA)₂ を合成した。ここに, 2mmol の S 粉末を溶解させた 3mL の 1-ODE を迅速に加えた。その後, 溶液の温度を 310°Cまで昇温し, 8 分間加熱して CdS/Cd_(1-x)Zn_xS コアを合成し, 8mmol の S 粉末を溶解させた TBP 溶液を追加し, CdS/Cd_(1-x)Zn_xS コア表面から ZnS シェルをエピ成長させた。反応終了後, 溶液を速やかに室温まで冷却し, 20mL のクロロホルムと大過剰のアセトンを用いて精製した。遠心分離によりナノ粒子を回収し, 1.2g のナノ粒子を得た。乾燥させたナノ粒子はトルエンまたはキシレン中に再分散させ, 保管した。

ナノ粒子の TEM 像を図 1 に示す。平均粒子径 8.7 nm であった。TEM-EDS マッピングの結果から, 中心のコアから外側のシェルに向かって Cd 化学および Zn 濃度が連続的に変化していたことから, 目的としている CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS が得られたと考える。これまでの報告から, Cd²⁺の OA に対する結合エネルギーは Zn²⁺の OA に対する結合エネルギー

ギーよりも弱いことが知られていることから、 $\text{Cd}(\text{OA})_2$ は速やかに $\text{Zn}(\text{OA})_2$ よりも速くSと反応したと考えられる。TEM像からは、ナノ粒子が球状ではなく、明確なfacetを持っていることがわかる。HR-TEM像からも、ナノ粒子が高品質な単結晶で構成されていることがわかる。二度目のS源をインジェクションする前に回収したナノ粒子のTEM像から、コア粒子は約5.4 nmであった。この結果から、シェル層の厚さはおよそ3原子層だったといえる。

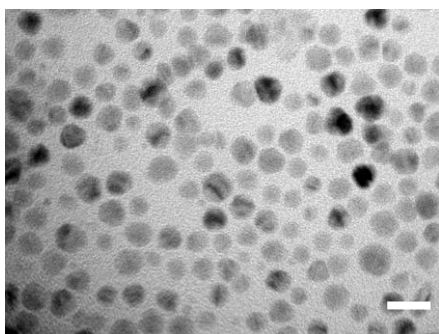


図 1. $\text{CdS}/\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ ナノ粒子のTEM像。スケールバーは10nm。

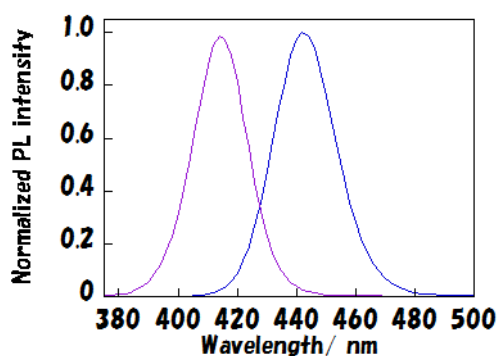


図 2. 粒子径の異なる $\text{CdS}/\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ ナノ粒子の蛍光スペクトル：(紫：励起波長414nm, 青：励起波長440nm)

図 2 には、粒子径の異なる $\text{CdS}/\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ を含むトルエン溶液は蛍光発光スペクトルを示す。それぞれ溶液の吸光度が0.05前後になるよう濃度調整した。粒子径によって異なる極大発光波長は異なるが、粒子径に依存することなく、80%以上の高い量子収率が得られた。これは世界トップレベルの値といえ、本研究では最大で87%のものが得られた。従来のコアシェル型では到達された報告例はなく、コアからシェルに向かって傾斜組成をもたせることで、初めて実現したといえる。

本研究では界面活性剤としてOAを用いている。そのため、ナノドットの表面にはOA分子が配位子として存在している。そのため、非極性溶媒中では高濃度でも凝集すること

なく、長時間安定した分散性を維持することができる。一方、OA分子は絶縁性のため、最終的なLED応用を考慮すると、電極から注入したキャリアのナノ粒子内での再結合が絶縁膜により阻害される可能性がある。そこで、ナノ粒子表面に配位したオレイン酸分子を正孔輸送性分子に交換することにより、ナノドット内での高いキャリア再結合性が得られると考えた。交換する分子として、ドデカンチオールをモデル分子として用いた。

10mLのバイアル瓶に $\text{CdS}/\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ ナノ粒子のヘキサン分散液2mLとピリジン10mLを加え、室温にて60分攪拌した。攪拌終了後、ピリジンをさらに23mL加えたのち、10000G、20min遠心分離をおこなった。遠心分離機内の温度は5°Cに設定した。デカンテーションをおこなったのち、10mMのドデカンチオールトルエン溶液を3mL加え、室温にて1時間攪拌した。攪拌終了後、同体積のアセトンを加えたのち、10000g、20min遠心分離をおこなった。デカンテーションしたのち、トルエン溶液を4mL加え、超音波洗浄機をもちいてナノドットの再分散をおこなった。配位子交換反応の進行をFT-IR測定により追跡した。結果を図3に示す。2800-3000 cm^{-1} 範囲にあ

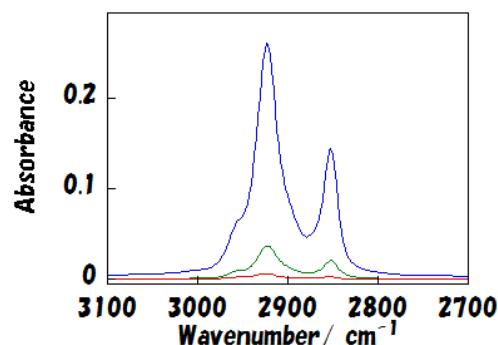


図 3. 配位子交換反応にともなう $\text{CdS}/\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ のFT-IRスペクトル変化(青：OA, 赤：ピリジン処理後, 緑：ドデカンチオール処理後)

らわれる、 $-\text{CH}_2-$ の伸縮振動由来の吸光度変化から、反応を追跡した結果、ピリジンと混合することで、OA中のアルキレン鎖に由来する吸光度の著しい減少が見られた。XPS-C1sならびに、N1sスペクトルからもアルキレン鎖が消失し、新たにピリジン環が導入されていることがわかった。溶液はOAの時と同様に、長時間安定して分散していた。さらにドデカンチオールを加えると、再びアルキレン鎖由来の吸光度が増加したことから、ピリジン環からドデカンチオールに配位子交換されたと考える。

正孔輸送性の高いポリチオフェン含有アルカンチオール分子を合成し、上記の手法と同様に配位子交換による導入を図った。ポリ

チオフェン含有アルカンチオール分子は、RAFT法とチオール-エン反応により合成した。具体的には、Samsonらによる既報の手法に従い、二重結合を分子末端にもつポリ3-ヘキシルチオフェンを精密重合した。Ni(dppp)Cl₂を触媒に用いることで、平均分子量 1.76x10⁴、分子量分布 1.33 をもつポリヘキシルチオフェンを収率 28%で得た。さらに、白金触媒と過剰のデカンジチオールを含む溶液と反応させることで、リンカー基としてチオール基をもつポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT-SH)を合成した(図4)。このP3HT-SHについても、ドデカンチオールと同様の手法で、ピリジン置換を経由した配位子交換により、CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS ナノ粒子表面に修飾した。残念ながら、現時点において未だ、その被覆率については明らかにできておらず、今後の課題である。

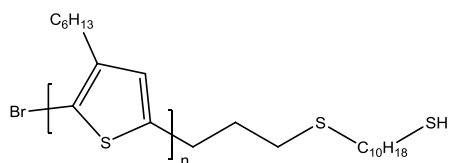


図4. リンカー基としてチオール基をもつポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT-SH)の構造式

ITO 付石英基板上に、正孔注入層として、膜厚 40nm の PRDOT-PSS 薄膜を成膜した基板上に、P3HT-SH 修飾 CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS ナノ粒子単層膜を作製した。1.4, 1.8, 2.3wt% に調整したキシレン溶液を用いて、ブレードコートによる単層膜の作製を試みた。ブレードと基板間のギャップを 50 μm に調整し、空間内に 100 μL の CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS ナノ粒子を注入して、200 mm·s⁻¹ の速度で成膜した結果を図5に示す。ナノ粒子が六方最密充填して集積されており、その充填密度は 5 × 10¹¹ 個·cm⁻² であった。隣接する粒子間には僅かな空間があり、その距離は P3HT の分子長に相当するものであった。また、このとき、下地の PEDOD-PSS は膜厚、構造ともに元の状態が維持されていることを確認した。

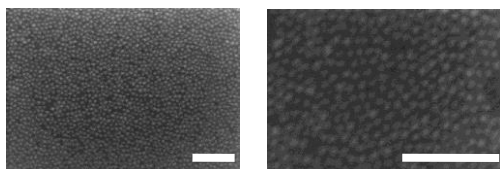


図5. P3HT-SH 修飾 CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS ナノ粒子単層膜の SEM 像。スケールバーは 100nm。

最終的なデバイス応用を鑑み、

PRDOT-PSS 薄膜上に、正孔輸送性高分子である PVC と P3HT-SH 修飾 CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS ナノ粒子単の混合膜の塗布について検討した。成膜後に、100°C でアニーリング処理したあとの AFM 像を図6に示す。成膜直後、ナノ粒子は PVC 膜中に埋没し、AFM からはナノ粒子の存在を確認できなかった。アニール処理することで、PVC 表面には、図6に示すように、高密度に集積されたナノ粒子を観察できた。アニール過程で PVC 中に埋没していたナノ粒子が相分離を駆動力として、最表面に析出したと考える。成膜領域において、集積密度にバラつきがあった。図6には、同一膜で異なる領域を観察した AFM 像を示している。現段階では OLED の発光層としては十分な品質とはいえないが、ランダムに形成される多層膜や凝集体が観察されなかったことから、粒子濃度や成膜条件を最適化することで、稠密に単層集積した CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS 膜を作製できるだろう。このようにして作製した積層膜は、紫外線照射下で青色に発光することを目視で確認した。今後は、さらに電子輸送層等を積層することで、OLED を作製し、その電界発光特性を評価する。

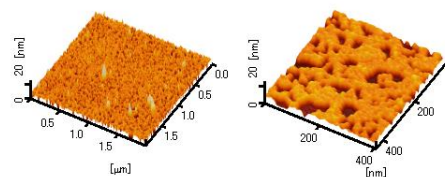


図6. P3HT-SH 修飾 CdS/Cd_(1-x)Zn_xS/ZnS ナノ粒子単層膜の AFM 像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

是津信行, 我田元, 大石修治, 手嶋勝弥, 精密加工と微細構造の形成技術, 情報技術協会(2013) 2章4節[2], 362-371 (査読無)

〔学会発表〕(計1件)

① 是津信行, 手嶋勝弥, ナノ粒子の超精密分散集積化と光・電子デバイス応用, 信州コロイド&界面科学研究会第7回セミナー(招待講演), 2013年10月11日, 信州大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kankyo.shinshu-u.ac.jp/~oishilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

是津 信行 (ZETTSU Nobuyuki)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号: 10432519